

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-246238

(43)Date of publication of application : 14.09.1999

(51)Int.Cl.

C03C 15/00

H01J 11/02

H01J 17/16

(21)Application number : 10-050519

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 03.03.1998

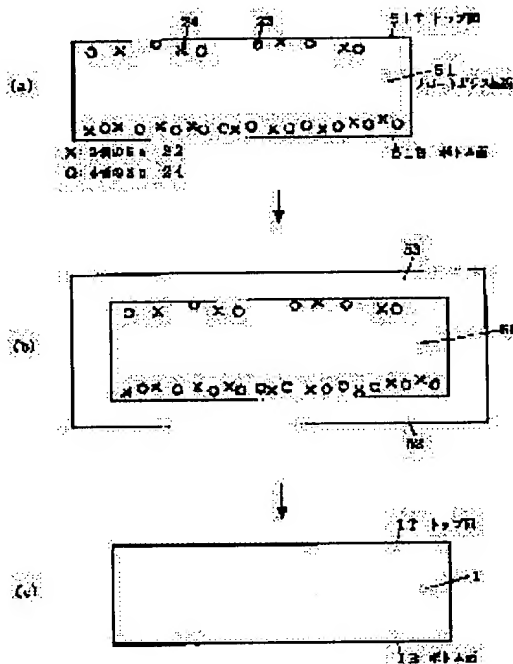
(72)Inventor : IZUMO MASAO

(54) PLASMA DISPLAY PANEL AND GLASS SUBSTRATE FOR PLASMA DISPLAY PANEL AS WELL AS THEIR PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the yellowing of a glass substrate for PDP(plasma display panel) occurring in the Sn existing on the front surface side of a float glass substrate.

SOLUTION: The float glass substrate 51 is immersed into a hydrofluoric acid soln. 53 in an etching vessel 52 and the Sn 22, 24 existing at least on the side of a top surface 51T are removed by etching. When the PDP having an SnO₂ film formed on the surface 1T corresponding to the top surface 51T of the glass substrate 1 after the etching and an Ag auxiliary electrode forming on the surface of this SiO₂ film is compared with the present PDP formed by using the float glass substrate having the Sn still existing on the front layer as the glass substrate for the PDP as it is, the PDP is entirely free from the generation of colloidal Ag by the reduction reaction induced by the divalent Sn and the Ag auxiliary electrode. Then, the yellowing of the glass substrate does not occur at all when the glass substrate 1 subjected to the etching treatment described above is used for the front surface substrate for the PDP.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 3 C 15/00

C 0 3 C 15/00

E

H 0 1 J 11/02

H 0 1 J 11/02

Z

B

17/16

17/16

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-50519

(22) 出願日

平成10年(1998) 3月3日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 出雲 正雄

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

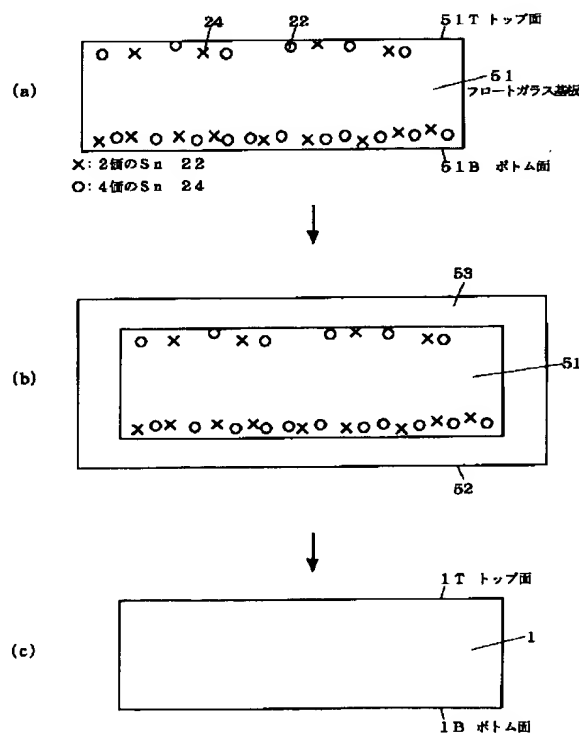
(74) 代理人 弁理士 吉田 茂明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 プラズマディスプレイパネル及びプラズマディスプレイパネル用ガラス基板並びにその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 フロートガラス基板の表面側に存在する S n に起因した P D P 用ガラス基板の黄変を防止する。

【解決手段】 フロートガラス基板 5 1 をエッチング槽 5 2 内のフッ酸溶液 5 3 に浸漬して、少なくともトップ面 5 1 T の側に存在する S n 2 2, 2 4 をエッチングにより除去する。このエッチング後のガラス基板 1 の上記トップ面 5 1 T に相当する表面 1 T 上に形成された S n O₂ 膜と、当該 S n O₂ 膜の表面上に形成された A g 補助電極とを備える P D P は、表層に S n が存在するままのフロートガラス基板をそのまま P D P 用ガラス基板として使用した従来の P D P と比較して、2 価の S n と A g 補助電極の A g イオンとが還元反応を起こしてコロイド状の A g を生じることが全く無い。従って、上記エッチング処理を施したガラス基板 1 を P D P 用前面基板に用いた場合には、ガラス基板の黄変が全く発生しない。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フロート法により製造されたガラス基板において、少なくとも一方の表面側に存在する Sn が所定の処理によって除去されていることを特徴とする、プラズマディスプレイパネル用ガラス基板。

【請求項 2】 請求項 1 記載のプラズマディスプレイパネル用ガラス基板において、前記所定の処理とは、所定のエッチング溶液に浸漬することにより前記 Sn を除去する処理であることを特徴とする、プラズマディスプレイパネル用ガラス基板。

【請求項 3】 請求項 1 記載のプラズマディスプレイパネル用ガラス基板であって、前記所定の処理とは、機械的手段により前記 Sn を除去する処理であることを特徴とする、プラズマディスプレイパネル用ガラス基板。

【請求項 4】 請求項 2 又は 3 記載のプラズマディスプレイパネル用ガラス基板において、前記所定の処理とは、前記一方の表面側から少なくとも $10\mu\text{m}$ 程度の厚みの領域を除去する処理であることを特徴とする、プラズマディスプレイパネル用ガラス基板。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のプラズマディスプレイパネル用ガラス基板と、前記プラズマディスプレイパネル用ガラス基板の前記一方の表面上に形成された SnO_2 膜と、前記 SnO_2 膜の表面上に形成された Ag 補助電極とを備えることを特徴とする、プラズマディスプレイパネル。

【請求項 6】 フロート法によりガラス基板を製造した後、前記ガラス基板の少なくとも一方の表面側に対して、所定の処理を行って前記少なくとも一方の表面側に存在する Sn を除去することを特徴とする、プラズマディスプレイパネル用ガラス基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、プラズマディスプレイパネル（以下「PDP」と称す）に関するものであり、特に、PDPの前面パネルに用いられるフロートガラス基板の変色を抑制する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】図5は、従来のPDPの構造の一例を示す縦断面図であり、かかる構造は例えば①特開平3-190039号公報に提案されるものである。

【0003】図5において、101は第1の絶縁基板、102は第2の絶縁基板、104は列電極、105は放電ガス空間、106は隔壁、107は蛍光体、108は絶縁体、109は保護膜、113aは透明電極（例えば SnO_2 膜より成るため、以下「 SnO_2 膜113a」とも称す）、113bは金属補助電極を示している。また、透明電極113aと金属補助電極113bとを行電

極113と総称する。また、PDPの構造は、図5に示すように、第1の絶縁基板101、行電極113、絶縁体108及び保護膜109より成る前面パネル131と、第2の絶縁基板102、列電極104、蛍光体107及び隔壁106より成る背面パネル132とに大別できる。

【0004】第1及び第2の絶縁基板101、102は、その安価さからソーダガラスが用いられることが多い（以下それぞれ「第1のガラス基板101」、「第2のガラス基板102」とも称す）。そのため、図5の前面パネル131の代わりに、図6に示す従来のPDPの他の構造を有する前面パネル141のように、第1のガラス基板101の表面上をアルカリバリア層110でコーティングすることにより、ソーダガラスが含有するナトリウム（Na）等のアルカリ金属イオンの拡散を防止している。第2のガラス基板102についても同様である。

【0005】さて、図5又は図6に示す従来のPDPでは、金属補助電極113bとして厚膜Ag膜（以下「厚膜Ag膜113b」、「Ag補助電極113b」とも称す）が多用されている。かかる厚膜Ag膜113bの形成方法として、スクリーン印刷法やロールコート法のようにAgペーストを用いる方法や、ドライフィルム等の有機バインダーにて成形されたものを用いる方法（ドライフィルム法）が一般的に使用される。スクリーン印刷法やロールコート法では、有機溶剤にて混練されたペースト状のAgとして、また、ドライフィルム法においては有機バインダーにて成形された形状のAgとして、透明電極113a上に供給されて、Agパターンが形成される。このため、これらの形成方法を用いてAg補助電極113bを形成する場合、上記溶剤又はバインダーである有機成分を除去し、Ag補助電極113bを形成するために、Agパターン形成後に通常500℃程度の高温にて焼成する必要性がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】さて、図5に示すPDPのガラス基板101、102としては、その大型化が比較的容易であること、低コスト化が達成できること等の理由から、上述のように、ソーダガラスが多用されている。かかるソーダガラスは、熔融窯で溶かされたガラス原料を高温で熔融しているスズ（Sn）の上（熔融Snのバス）に流し込み、熔融Sn上に浮かべることにより平板に形成するフロート法により製造される。以下、かかる製造方法によって製造されるソーダガラスを単に「フロートガラス」とも称す。

【0007】上述のように、当該フロートガラスの表面のうち、その製造工程において熔融Snと接触している側の表面（以下「ボトム面」と称す）にはSnを含む組成から成る表層が存在している。また、Collected papers, XIV Intl. Congr. on Glass(1986)の146頁～150

頁に記載される先行文献②中の表1に指摘されるように、上記熔融Snと接触していない側の表面（以下「トップ面」と称す）にも、Snを含む組成から成る表層が存在し、当該表層は熔融Snの蒸気の回り込みに起因するものである。従って、フロートガラスの両表面（ボトム面、トップ面）ともに、その表層にはSnが存在するのである。

【0008】また、図5又は図6に示すAg補助電極113bの形成工程において、Agペースト等の焼成のための熱処理として、例えば大気中において500℃を越えるような高温での長時間（～30分程度以上）の熱処理を施すと、Ag補助電極113bからAgイオンがガラス基板101中に拡散してしまう。このとき、ガラス基板101として上記フロートガラスを使用した場合（以下「フロートガラス基板101」と称す）、ガラス基板101中に拡散してきたAgイオンがフロートガラス基板101の上記表層中に存在する2価のSn（Sn²⁺）と反応して、Agイオンが還元（Ag⁺→Ag）されてコロイド状のAgとなる。このコロイド状のAgは、400nm近傍の光を吸収する特性を有するため、フロートガラス基板101の全面を黄変させてしまう。従って、かかる黄変により、PDPの蛍光体からの本来の発光色のバランスが崩れてしまい、正確な色の表現が得られないという問題点が生じる。この点について、図7を用いて詳しく説明する。

【0009】図7は、Ag補助電極113b中のAgイオンがフロートガラス基板101へ拡散の様子を示す、PDPの模式的な縦断面図であり、ちょうど図6に示す前面パネル141の製造工程において、Ag補助電極113bが形成された段階の状態に相当する。図7中、120はAg補助電極113bからSnO₂膜（透明電極）113a及びアルカリバリア層110を通過して、フロートガラス基板101に達し、その表層101Sをも越えて内部に拡散するAgイオン（以下「Agイオン120」と称す）の軌跡（動き）を示している。これに対して、123はAgイオンの軌跡120と同様にSnO₂膜113a及びアルカリバリア層110を透過するのだが、フロートガラス基板101に到達後に、その表層101S内に含まれる2価のSn122と還元反応を生じてトラップされるAgイオン（以下「Agイオン123」と称す）の軌跡（動き）を示している。また、121はSnO₂膜113aの内部の2価のSn122との還元反応によって透明電極膜113a中にトラップされるAgイオン（以下「Agイオン121」と称す）の軌跡（動き）を示している。なお、124はSnO₂膜113a中又はフロートガラス基板101中に含まれる4価のSnを示している。かかる4価のSn124は、Sn化合物中におけるSn原子の安定状態であるため、Agイオンとの還元反応を起こすことは無い。従って、上記フロートガラス基板101の黄変の原因とし

ては、2価のSnと上記3種類のAgイオン120、121、123との還元反応が考えられる。

【0010】上記3種類のAgイオン120、121、123のうち、Agイオン120は表層101S内のSn122と反応することなく、ガラス基板101内部に到達するため、コロイド状のAgが生じず、従って、上述のガラス基板101の黄変は観測されない。他方、Agイオン121は、SnO₂膜113a内のSn122との還元反応によりコロイド状のAgを生成するのであるが、SnO₂膜113aの膜厚は約0.2μm程度であり、フロートガラス基板101の表層101Sの厚さ（数10μm程度）と比べて非常に薄いため、たとえ黄変したとしても、SnO₂膜膜113a自体の黄変がPDPにおいて観測されることはほとんど無い。

【0011】従って、フロートガラス基板101の黄変の原因は、表層101S内の2価のSn122とAgイオン123との還元反応であることが分かる。なお、このようなAgイオンとフロートガラス中のSnとの反応によるガラスの変色については、上記先行文献②にその基本的な解析の説明を見ることができる。

【0012】また、上述のAgイオンの拡散現象は、Ag補助電極113bの上記高温焼成工程に限らず、Ag補助電極113bの形成後の高温熱処理工程、例えば、絶縁体（誘電体）層108（図6参照）の焼成工程やPDPの前面パネルと背面パネルとの封着工程等における高温熱処理工程によっても引き起こされることは容易に推察できる。

【0013】上述のコロイド状のAgに起因して、PDPの正確な発光色が得られないという問題点の解決策の一つとして、例えば液晶パネルの基板として用いられる、表面にSnを含有していない無アルカリガラスをPDPにも使用することが考えられる。しかしながら、PDPは、液晶パネルやCRTが実現し難い、40インチ～60インチ級の大型壁掛けテレビを実現しうるディスプレイであるところにその優位性があるため、大型のガラス基板が材料として不可欠である。かかる点を鑑みると、高価な無アルカリガラスをPDP用ガラス基板として採用することは到底できず、PDP用ガラス基板に求められるガラス基板の大型化、低コスト化及び量産対応の可能性という要求を満足しうるガラス基板としてはフロートガラス以外は考えられないとの結論に達する。従って、PDP用ガラス基板としてフロートガラス基板を用いても、その黄変が生じない対策を講じることが必要である。

【0014】この発明は、上述のフロートガラス基板の黄変に起因する問題点を解消するためになされたものであり、簡便且つ低コストな方法により、フロートガラス基板の表層に存在するSnが除去されているPDP用ガラス基板及びその製造方法を提供することを、第1の目的とする。

【0015】更に、第1の目的の達成により得られるフロートガラス基板を備えることにより、従来のPDPと比較して表示品質が向上されたPDPを提供することを、第2の目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】（1）請求項1記載の発明に係るプラズマディスプレイパネル用ガラス基板は、フロート法により製造されたガラス基板において、少なくとも一方の表面側に存在するSnが所定の処理によって除去されていることを特徴とする。

【0017】（2）請求項2記載の発明に係るプラズマディスプレイパネル用ガラス基板は、請求項1記載のプラズマディスプレイパネル用ガラス基板において、前記所定の処理とは、所定のエッチング溶液に浸漬することにより前記Snを除去する処理であることを特徴とする。

【0018】（3）請求項3記載の発明に係るプラズマディスプレイパネル用ガラス基板は、請求項1記載のプラズマディスプレイパネル用ガラス基板であって、前記所定の処理とは、機械的手段により前記Snを除去する処理であることを特徴とする。

【0019】（4）請求項4記載の発明に係るプラズマディスプレイパネル用ガラス基板は、請求項2又は3記載のプラズマディスプレイパネル用ガラス基板において、前記所定の処理とは、前記一方の表面側から少なくとも10μm程度の厚みの領域を除去する処理であることを特徴とする。

【0020】（5）請求項5記載の発明に係るプラズマディスプレイパネルは、請求項1乃至4のいずれかに記載のプラズマディスプレイパネル用ガラス基板と、前記プラズマディスプレイパネル用ガラス基板の前記一方の表面上に形成されたSnO₂膜と、前記SnO₂膜の表面上に形成されたAg補助電極とを備えることを特徴とする。

【0021】（6）請求項6記載の発明に係るプラズマディスプレイパネル用ガラス基板の製造方法は、フロート法によりガラス基板を製造した後、前記ガラス基板の少なくとも一方の表面側に対して、所定の処理を行って前記少なくとも一方の表面側に存在するSnを除去することを特徴とする。

【0022】

【発明の実施の形態】（実施の形態1）

（着眼点）PDP用ガラス基板としてフロート法により製造されたガラス（以下「フロートガラス」と称す）を用いることの意義及び当該フロートガラス基板の黄変の発生に対する対策の必要性は、既述の通りである。

【0023】上記対策の一つとして、例えば、SiO₂より成るアルカリバリア層（図7のアルカリバリア層110参照）をフロートガラス基板の表面上にコーティングすることにより、Agイオンのフロートガラス基板へ

の拡散を阻止するという対策が考えられる。しかしながら、アルカリバリア層として使用されるSiO₂膜は、ガラス基板中のアルカリ金属イオンの拡散を阻止するには有効であるが、Agイオンに対するバリア効果はほとんど認められないことが、本願発明者の研究により判明した。

【0024】次に、特にPDPの全面パネルの製造プロセス全体の低温化によりAgイオンを生成させないという解決策が考えられる。既述のように、上記のAg補助電極の形成工程での高温熱処理は、Agペースト中の有機溶媒等を除去するための熱処理である。従って、かかる高温熱処理を必要とするスクリーン印刷法等によらず、半導体装置の製造工程で多用されるフォトリソグラフィ技術によりAg補助電極を形成すれば、Ag補助電極の低温形成が可能である。更に、Ag補助電極の形成後の高熱処理工程、例えば絶縁体（誘電体）層（図6の108参照）の形成工程や前面パネルと背面パネルとの封着工程における、ガラスペーストの焼成熱処理をより低温（例えば400℃以下）で行うことによって、PDP製造工程全体を低温プロセス化することも不可能ではない。しかしながら、フォトリソグラフィ技術を用いることにより、Ag補助電極を形成するための工程数が増えるばかりか、当該技術は半導体分野において十分に確立された技術ではあるが、PDPの製造プロセスとして用いた場合にはコストメリットは小さく、当該技術自身の更なる低コスト化はほとんど望めないと考えられる。また、ガラスペーストの焼成工程を低温化した場合、果たして当該ガラスペーストに要求される特性を十分に発揮できるかどうかとも疑問である。従って、かかる解決策はコスト的・技術的にみてその採用は困難であると言える。

【0025】以上の考察を振り返ると、いずれもAgイオンの拡散を阻止又は抑制することにその主眼が置かれている。そこで、本願発明者は、上記ガラス基板の黄変という現象の原因である、上記フロートガラス基板の表面内に含まれる2価のSnとAg補助電極から生成されるAgイオンとの反応自体に再度着眼することにより、ガラス基板の上記黄変の問題の解決策を見出した。即ち、上記Agイオンではなく、フロートガラス基板の表面に含まれる上記2価のSnを除去するという考えを得るに至った。

【0026】図1は、上述の検討により得られた本願発明の基本的な考え方を模式的に示す図である。図1は、後述するPDP用ガラス基板の製造方法によりフロートガラスの表面に存在するSnが除去されたPDP用ガラス基板1を用いたPDPの前面パネルの縦断面図であり、製造工程においてAg補助電極13bまでが形成された段階の状態を示している。図1は、その表面にSnを含むフロートガラス基板を用いた従来のPDPの前面パネルを示す図7に相当し、以下の説明において両者を

10

20

30

40

50

比較することにより本願発明と従来の技術との違いが一層明らかとなる。また、図 1 に示すように、上記 PDP 用ガラス基板 1 の一方の表面上にアルカリバリア層 10 が形成され、当該アルカリバリア層 10 の表面上に透明電極である SnO_2 膜 13 a 及び Ag 補助電極 13 b が形成されている。なお、本願発明においては、アルカリバリア層 10 は必須の構成要素ではないが、既述の機能を有することから PDP において当該アルカリバリア層 10 を備えることは好ましいと言える。

【0027】図 1 中、20 は Ag 補助電極 13 b から SnO_2 膜 13 a 及びアルカリバリア層 10 を通過してガラス基板 1 に到達し、その内部へ拡散する Ag イオン（以下「Ag イオン 20」と称す）の軌跡（動き）を示しており、Ag イオン 20 は、図 7 に示す Ag イオン 120 と対比することができる。また、図 1 中、21 は SnO_2 膜 13 a の内部の 2 価の Sn^{2+} との還元反応によって透明電極膜 13 a 中にトラップされる Ag イオン（以下「Ag イオン 21」と称す）の軌跡（動き）を示しており、Ag イオン 21 は、図 7 に示す Ag イオン 121 と対比することができる。なお、24 は SnO_2 膜 13 a 中に含まれる 4 価の Sn を示している。

【0028】ここで、図 1 に示す PDP 用ガラス基板 1 の表面には、図 7 の表層 101 S のような Sn、特に Ag イオンを還元させる 2 価の Sn（図 7 に示す 2 価の Sn^{2+} 参照）が存在しないことを理解されたい。従って、たとえ Ag イオンがガラス基板 1 へ到達し、その内部へ拡散したとしても、図 1 のガラス基板 1 の表面には Sn が全く存在しないため、当該 Ag イオンは図 7 の Ag イオン 123 のように 2 価の Sn と還元反応を起こすことは無い。即ち、当該 Ag イオンはガラス基板の黄変に寄与しない Ag イオン 20 に他ならない。従って、PDP 用ガラス基板 1 を備える PDP では、その表面に Sn を含むフロートガラス基板を備える従来の PDP が抱えるガラス基板の黄変という問題が全く生じないという効果を奏する。

【0029】以上の PDP 用ガラス基板の製造方法について、以下に詳述する。

【0030】（実施の形態 1 に係る PDP 用ガラス基板の製造方法）さて、上述の構成を実現するためには、PDP 用ガラス基板 1 の両表面のうちで少なくとも Ag 補助電極 13 b 等が形成される側の表面に存在する Sn を除去すれば良い。既述のように、PDP 用ガラス基板として用いられるフロートガラスは、その製造方法に起因してトップ面及びボトム面ともにその表層に Sn を組成として含有している。しかし、トップ面は Sn バスに直接に接触せず Sn バスから回り込む Sn 蒸気と接触するのみであるので、その含有量はボトム面と比較して少ない。この差異は既述した先行文献 2 中の表 1 においても見ることができる。

【0031】従って、少なくとも一方の表面側としてト

ップ面側を選択して、その表層（即ち、表面と表面から一定の厚みの領域）に存在する Sn を除去した後に、かかる表面上に SnO_2 膜 13 a や Ag 補助電極 13 b 等の PDP の構成要素を形成することが、そのスルーブットの観点から PDP の製造工程において好適である。図 4 は、かかる観点に基づいて測定された、フロートガラス基板のトップ面の表面からその内部に向けての Sn 濃度 (wt%) プロファイルである。なお、図 4 は SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy: 2 次イオン質量分析器) によるデータである。図 4 によれば、トップ面の最表面には約 0.044% の Sn が含まれており、その深さ方向に従って Sn 濃度は減少する。また、表面から 5 μm 程度の厚みの領域を除去すれば、約 0.01 wt% (ほぼ 80%) 程度まで Sn が除去でき、また、10 μm 程度の厚みの領域までを除去すれば、約 0.004 wt% (ほぼ 90%) 程度まで Sn が除去できることが解る。なお、ボトム面には、トップ面と比較して約 5 倍もの Sn が存在し、その分布の深さは約 50 μm 程度にも達するとの知見を付け加えておく。

【0032】図 4 のデータを基にして、フロートガラス基板の少なくともトップ面側の表層に存在する Sn を所定のエッチング溶液に浸漬することにより除去する処理方法を、図 2 を用いて説明する。

【0033】図 2 の (a) ~ (c) は本実施の形態 1 に係る PDP 用ガラス基板の製造方法を示す図であり、51 はフロートガラス基板であり、51 T はそのトップ面、51 B はそのボトム面を示す。また、52 はエッチング槽、53 はフッ酸溶液を示す。

【0034】図 2 の (a) に示すように、フロートガラス基板 51 のトップ面 51 T 及びボトム面 51 B には、共に 2 価及び 4 価の Sn^{2+} , 24 が存在している。かかる状態のフロートガラス基板 51 を、図 2 の (b) に示すように、エッチング槽 52 内のフッ酸溶液 53 に浸漬することにより、 Sn^{2+} , 24 が含まれるフロートガラス基板 51 の表層をエッチングする。このようにして、図 2 の (c) に示す、その表層に Sn を含まない PDP 用ガラス基板 1 を得ることができる。なお、図 2 の (c) においては、トップ面 51 T 及びボトム面 51 B の両面に存在する Sn を除去しているが、少なくとも一方の表面（トップ面 51 T）に存在する Sn をエッチングにより除去すれば良いことは上述の通りである。この場合、トップ面 51 T の少なくとも 10 μm 程度の厚みの領域をエッチングすることにより、従って、少なくとも 0.004 wt% の含有量まで Sn を除去することにより、PDP の表示性能上問題とならない程度にまでガラス基板の黄変を除去することができる。

【0035】また、上記フッ酸溶液 53 の代わりに水酸化ナトリウム溶液を用いても、同様にガラス基板の黄変を除去できるという効果を得ることができる。但し、水

酸化ナトリウム溶液を用いた場合はエッチング速度が比較的緩やかであるため、フッ酸溶液を用いる上記処理はより好ましい形態と言える。また、フロートガラスの表面側に存在する Sn をエッチングにより除去するとい

う、本製造方法の本質に鑑みれば、エッチング溶液としては上記のフッ酸溶液又は水酸化ナトリウム溶液に限られるものではない。従って、上記 Sn を含む表面をエッチングし得る溶液を「所定のエッチング溶液」と定義すれば、上記製造方法は「所定のエッチング溶液に浸漬することにより上記 Sn を除去する処理方法」であるとい

うことができる。

【0036】以上のように、PDP 用ガラス基板の本製造方法によれば、所定のエッチング溶液にガラス基板を浸漬するという作業を単に行うだけでガラス基板の黄変の原因である Sn を確実に且つ容易に除去できるため、当該製造方法はコストメリットが大きい処理方法であると言える。

【0037】更に、本製造方法によれば、以下に述べる効果をも得ることができる。

【0038】図 1 の SnO₂ 膜 13a に 2 価の Sn²⁺ を多く含む部分が PDP の全面において散在すると、Sn²⁺ が多い部分と少ない部分との間に Sn²⁺ と Ag イオン²⁺ との反応量の差に起因する表示のムラが観測される場合があるが、本実施の形態 1 に係る PDP 用ガラス基板 1 を PDP のガラス基板として用いることにより、上記ムラがほとんど観測されなくなる程度にまで低減できるという効果を生じる。このような SnO₂ 膜 13a 中の 2 価の Sn²⁺ の不均一な分布は、例えば、SnO₂ 膜の熱 CVD 法による成膜工程において、ガラス基板温度の面内不均一や SnO₂ 膜の原料の不十分な分解、吹き付け時の酸素量不足等に起因している。このように、SnO₂ 膜の成膜工程では多くの工程管理要素に留意しなければならないが、PDP のガラス基板として本実施の形態 1 に係る PDP 用ガラス基板 1 を用いることにより、上記工程管理要素の不安定さを吸収することも可能である。

【0039】加えて、本製造方法によれば、所定のエッチング溶液への浸漬はフロートガラス基板の表面に存在する鋭角的なマイクロクラックを緩和するため、上記浸漬後に得られる PDP 用ガラス基板 1 は、従来のフロートガラス基板と比較して、その強度が向上するという効果をも包含している。

【0040】（実施の形態 1 の変形例）本実施の形態 1 の変形例は、上記実施の形態 1 における「フロートガラスの表層に存在する Sn の除去」という着想を、例えばバフ研磨法等の機械的手段により実施するものである。以下に、図 3 を用いて本実施の形態 1 の変形例に係る PDP 用ガラス基板の製造方法を説明する。

【0041】図 3 の (a) ~ (c) は本実施の形態 1 の変形例に係る PDP 用ガラス基板の製造方法を示す模式

図である。図 3 の (a) に示すフロートガラス基板 51 の Sn²⁺、²⁺ 4 を有するトップ面 51T 及びボトム面 51B を、図 3 の (b) に示すように中心軸 61 の回転と共に回転する研磨板 60 により研磨する。このようにして、図 3 の (c) に示す表面に Sn を含まない PDP 用ガラス基板 1 を得ることができる。

【0042】なお、図 3 の (b) では、フロートガラス基板 51 の両面 51T、51B を研磨しているが、少なくとも一方の表面を研磨すれば良く、トップ面 51T を研磨する方が好適であることは既述の通りである。また、この際の研磨量は、トップ面 51T の少なくとも 10 μm 程度の厚みの領域を研磨すれば、上述の実施の形態 1 に係る PDP 用ガラス基板の製造方法と同様の効果を得ることができる。

【0043】加えて、上記バフ研磨法によれば最大 1 μm 以下の面粗度が実現でき、また、数 μm 以下の高い基板平行度も容易に実現できるため、反りや凹凸が除去された PDP 用ガラス基板を得ることができるという効果をも有している。

【0044】また、上記の研磨法の代わりに、例えば PDP における隔壁の形成工程で用いられるブラスト法等の他の機械的手段を用いても良い。

【0045】

【発明の効果】（1）請求項 1 記載の発明によれば、プラズマディスプレイパネル（以下「PDP」と称す）用ガラス基板は、フロート法により製造されたガラス基板（以下「フロートガラス基板」と称す）の少なくとも一方の表面に存在する Sn が所定の処理によって除去されているため、表面に Sn が存在するままのフロートガラス基板をそのまま PDP 用ガラス基板として使用し、当該 PDP 用ガラス基板上に透明電極と Ag 補助電極とを順次に形成する従来の PDP のように、フロートガラス基板の一方の表面側に存在する 2 価の Sn と Ag 補助電極の Ag イオンとが還元反応を起こすことが全く無い。従って、本発明によるガラス基板を PDP 用ガラス基板に用いても、上記還元反応により生じるコロイド状の Ag に起因するガラス基板の黄変が全く発生しないという効果を得ることができる。

【0046】（2）請求項 2 記載の発明によれば、フロートガラス基板を所定のエッチング溶液に単に浸漬することによりその表面側に存在する Sn を除去するため、上記（1）の効果と同時に、コストメリットが大きい方法により、上記 Sn を確実に且つ容易に除去することができるという効果を有する。

【0047】加えて、所定のエッチング溶液への浸漬は、フロートガラス基板の表面に存在する鋭角的なマイクロクラックを緩和するため、上記浸漬後に得られる PDP 用ガラス基板は、従来のフロートガラス基板と比較して、その強度が向上するという効果をも包含する。

【0048】（3）請求項 3 記載の発明によれば、機械

的手段によりフロートガラス基板の表面に存在するSnを除去するため、上記(1)と同様の効果が得られる。

【0049】 加えて、機械的手段は最大1μm以下の面粗度が実現でき、また、数μm以下の高い基板平行度も容易に実現できるため、ガラス基板の反りや凹凸を除去することができるという効果をも包含することができる。

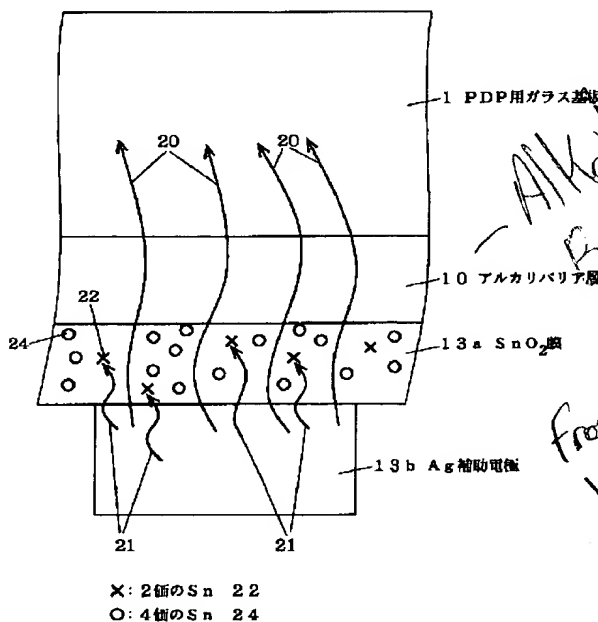
【0050】 (4) 請求項4記載の発明によれば、フロートガラス基板の一方の表面から少なくとも10μm程度の厚みの領域を除去するため、上記(2)の効果と同時に、当該表面に存在するSnを、PDPのガラス基板の黄変が問題とならない程度まで確実に除去することができるという効果を有する。

【0051】 (5) 請求項5記載の発明によれば、上記(1)乃至(4)と同様の効果を有するPDPを得ることができる。

【0052】 更に、請求項5記載の発明によれば、当該PDPはガラス基板の黄変が全く発生しないという効果は、SnO₂膜中に2価のSnの不均一な濃度分布が生じた場合であっても、上記不均一な濃度分布に起因するPDPの表示ムラがほとんど観測されない程度にまで低減することができるという効果を奏する。即ち、請求項5記載の発明に係るPDPは、ガラス基板の黄変及びPDPの表示ムラが除去・低減されており、フロートガラス基板をそのまま使用する従来のPDPと比較して、表示品質が飛躍的に向上したPDPであると言える。

【0053】 (6) 請求項6記載の発明によれば、上記*

【図1】



* (1)と同様の効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1に係るプラズマディスプレイパネルにおける、Agイオンの拡散状態を模式的に示す図である。

【図2】 本発明の実施の形態1に係るプラズマディスプレイパネル用ガラス基板の処理方法を示す工程図である。

【図3】 本発明の実施の形態2に係るプラズマディスプレイパネル用ガラス基板の処理方法を示す工程図である。

【図4】 フロートガラス基板のトップ面側の表面からの深さとSn濃度との関係を示す図である。

【図5】 従来のプラズマディスプレイパネルの構成を示す縦断面図である。

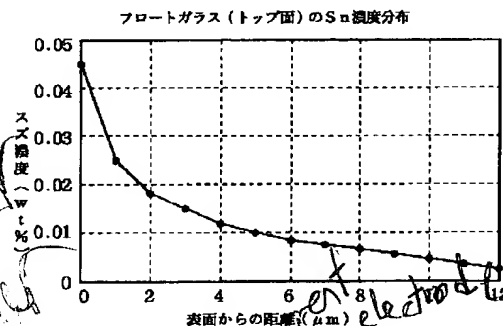
【図6】 他の従来のプラズマディスプレイパネルの構成の一部を示す縦断面図である。

【図7】 他の従来のプラズマディスプレイパネルにおける、Agイオンの拡散状態を模式的に示す図である。

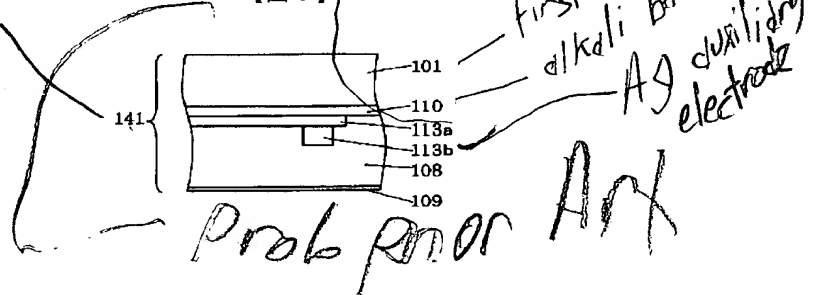
【符号の説明】

- 1 プラズマディスプレイパネル用ガラス基板、13a SnO₂膜、13b Ag補助電極、22 2価のSn、24 4価のSn、51 フロートガラス基板、51T フロートガラス基板のトップ面、51B フロートガラス基板のボトム面、52 エッチング槽、53 フッ酸溶液、60 研磨板、61 研磨機を中心軸。

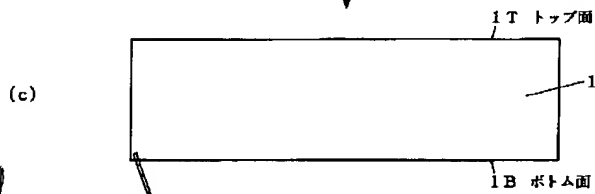
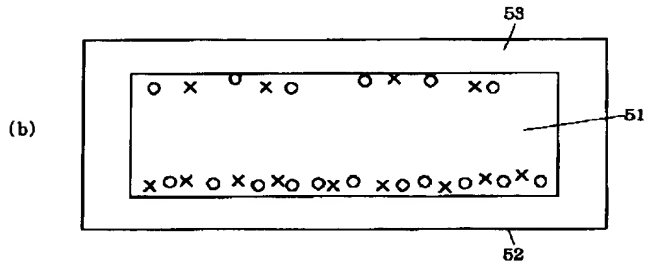
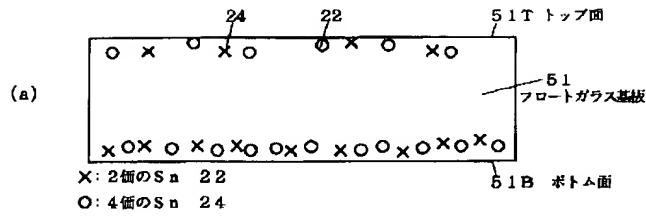
Sn concentration from front face



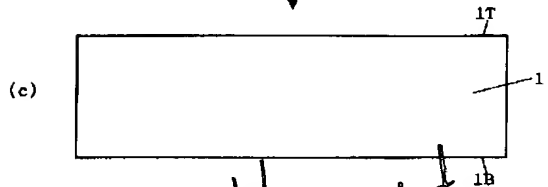
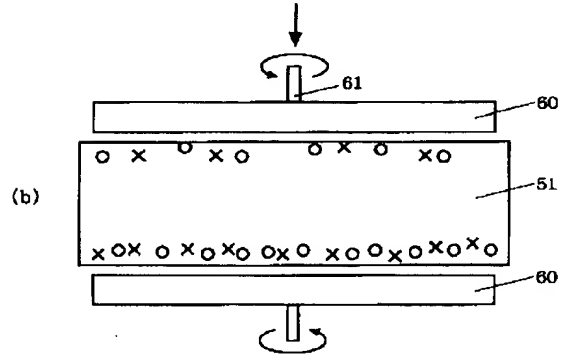
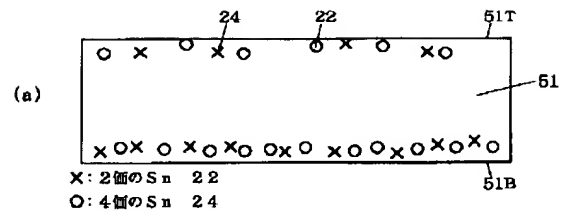
【図6】



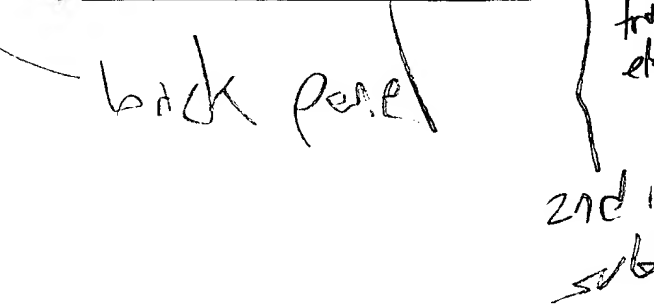
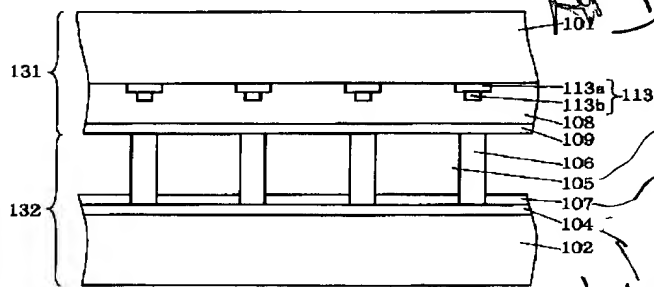
【図 2】



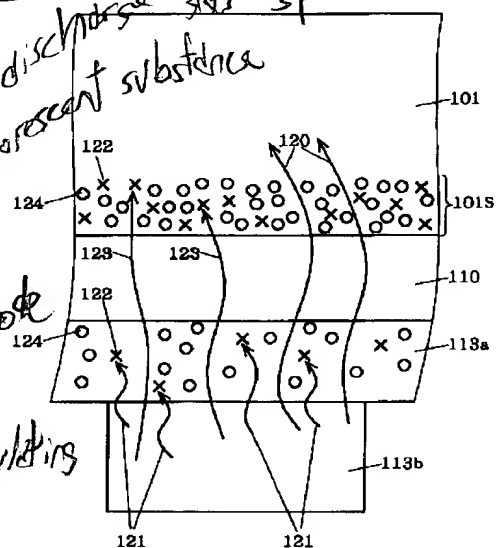
【図 3】



【図 5】



【図 7】



x: 2面のSn 122
o: 4面のSn 124